

食用植物成分研究(第4報)

虎杖根の成分について

工 藤 豊*** 安 福 英 子**
木 戸 詔 子*

Studies on the Components of Edible Plants (part 4) Chemical Components of *Polygonum cuspidatum* Seib et Zucc

Yutaka Kudo Hideko Yasufuku
Syoko Kido

緒 言

虎杖根とは山野に自生する多年草イタドリ *Polygonum cuspidatum* Seib et Zucc., Reynoutria Japonica Houtt (タデ科 Polygonaceae に属する) の根で古来より民間で緩下, 利尿, 通経, 鎮痛, 鎮咳健胃剤として用いられている。

イタドリの成分の研究は1844年A. G. Perkin^①によって加水分解により Emodin, Emodin-monomethyletherを生ずる配糖体 Polygonin (cuspidatin), 遊離のEmodin, Emodin-monomethyletherおよびm. p. 134~135°Cの蠟が報告されている。その後1907年A. Grois, L. Cieté^②によりEmodinの含量が明らかにされ, その薬理的研究もなされ, その効力が明らかとなった。そして1926年にはM. Bridel, C. Beguin^③によりラムノジアスターゼにより糖とPolydatogenolに加水分解される Polidatosidなる配糖体を含むと報告している。その後, 野々村, 丸山氏によって虎杖根より Anthrachinon と共に一種の配糖体を分離し Polidatinと命名されたが, 1963年野々村, 加奈川, 牧本氏によって刈米, 高橋, 伊藤, 増谷氏によりアカエゾマツ葉より新配糖体として単離された Stilbene 誘導体の Piceid (3,4',5-trihydroxystilbene-3- β -mono-d-glucosid) なることを同定した。すなわち, Polidatinは3,4',5-trihydroxystilbene (resveratrol) なるAglyconにGlucoseが1 mol β 結合をする配糖体であることを明らかにした。また, 葉には中村, 太田, 福地氏によりFlavonol配糖体の Isoquercitrin^④を含有するとされ, その他のFlavonoid^⑤についても報告がある。他に茎の酸味成分^⑥, 葉, 茎のビタミンC^⑦, タンニン含量^⑧, 抽出物の抗菌性^⑨, 血糖降下作用を有する活性蔞酸^⑩, 食品分析, 生薬学的研究, Flavon類に

ついても報告がある。

著者等は虎杖根中のStilbene誘導体の配糖体 Polidatin (Piceid), AnthrachinonとしてEmodin, Emodin-monomethylether, Chrysophansan を分離確認したので報告する。

実 験 の 部

【A】虎杖根よりPolydatinの抽出および分離

(1)供試料

1965年4月下旬京都市東山区泉山御陵付近で採集した新鮮な虎杖根の破砕片700gを試料とした

(2)抽出

虎杖根700gをメタノールで3時間ずつ温浸(65°C)し, 浸出液は温時濾過し, 一夜放置後折出してくる蠟状物質を濾去し, 濾液を低温減圧でメタノールを除去し, シロップ状とし熱湯で繰返し抽出し, 抽出液を合わせて一夜放置し生じた樹脂状物質を除去し, 減圧濃縮したものにエーテルを飽和層積すると, 直ちに析出物を認めた。析出物を濾取し, これを30%メタノールで再結晶を繰返して無色針状結晶710mgを得た m. p. 225~226°C

〔性状〕

- メタノール, エタノール, アセトンに易容
- 水に冷時不溶, 熱時可溶
- Molisch反応(+)
- Fehling反応(-)

(3)配糖体の加水分解

配糖体200mgを取り, 5%硫酸で1.5時間加水分解を行なった。加熱時一度溶解すると同時に分解されて無色のAglyconが析出した。放冷後これを濾取した。

(4)Aglycon

加水分解により生成したAglyconを40%メタノールで再結晶を繰返して無色針状結晶21mgを得た。m.

***本学教授 **本学講師 *本学教務員

P. 255~257°C (decomp)

〔性状〕

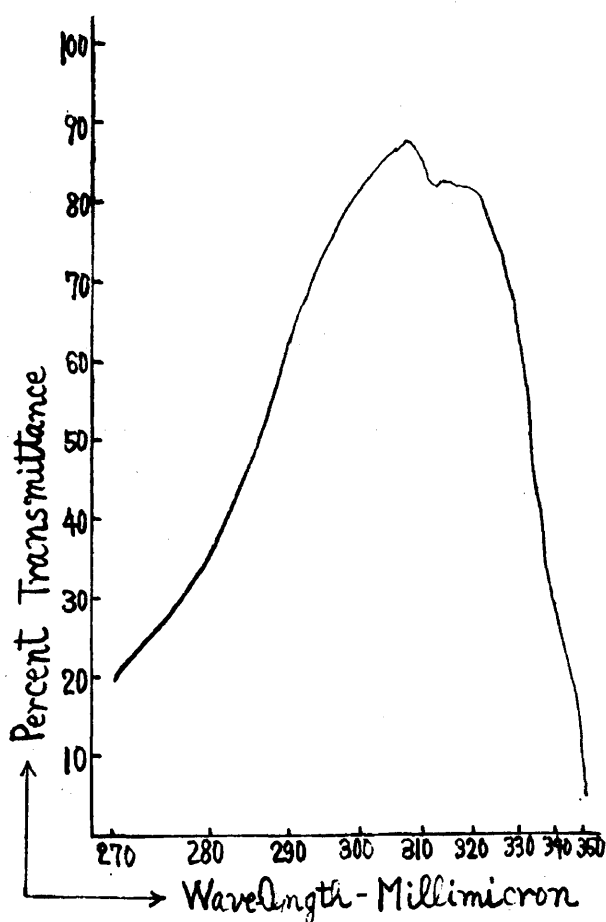
○塩化第二鉄に緑色を呈する。

○メタノール, エタノール, アセトンに易溶

○臭素, 過マンガン酸カリを脱色する。

〔吸収スペクトル〕

Aglyconの結晶をM/20,000のエチルアルコール (99.5v%) 溶液に調整したものを検液とし, Automatic Recording Spectrophotometer (Type SV 50A. No. 91239) Shimadzu seisakusho LTD. により紫外部の吸収スペクトルの測定を行なった。



(第1表) 検液の紫外部吸収極大値 (波長mμ)

	I	II
検液値	307	316
文献値 ^⑤	308 (307.315) ^⑥	316

〔Paper Chromatography〕

a) 検液: Aglycon の結晶をエタノールに溶かしたもの。

b) 展開方法: 一次元上昇法

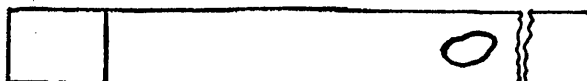
c) 吸着剤: 東洋濾紙No. 50 (40×2 cm)

d) 展開溶媒: Piridin : H₂O : Benzen = 1 : 3 : 1

(下層)

e) 展開温度および展開時間: 19~20°C, 10時間

f) 発色剤: HNO₂



(第2表) AglyconのRf値および呈色

	Rf値	呈色
実験値	0.65	黄褐色
文献値(註1)	0.61	褐色

(註1) 東洋濾紙No. 53を使用

(5) 糖の検索

前記(3)の加水分解後析出してきたAglyconを濾取した母液にBaCO₃を加えて中和し, 生じた沈澱物を濾去し, 濾液を濃縮し, エーテルを加えて振盪しエーテル可溶性の不純物を除去し, 濃縮液に蒸留水を加えて適当に稀釈し, Paper ChromatographyおよびOsazoneの生成により糖の検索を行なった。

〔Paper Chromatography〕

a) 検液: 加水分解液

b) 展開方法: 一次元上昇法

c) 吸着剤: 東洋濾紙No. 50 (40×2 cm)

d) 展開溶液: n-Butanol: Acetic acid : H₂O = 4 : 1 : 5 (上層)

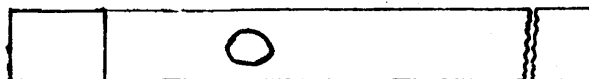
e) 展開温度および時間: 28°C, 18時間

f) 発色剤: Benzidine

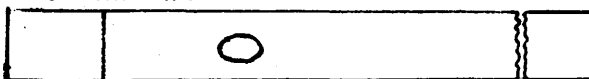
g) 発色温度および時間: 105°C, 5分間

h) 対照液: Glucoseの0.1%水溶液

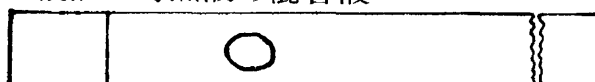
検 液



対 照 液



検液と対照液の混合液



(第3表) 糖のRf値

検	液	0.18
対	照	0.18
検液と対照液の混合液		0.18
文	献	0.19

〔Osazoneの生成〕

前記の結合糖の検索のため Paper Chromatography に使用した検液で常法により Osazone を作り 70% エタノールで再結晶を繰り返して m. p. 204°C の黄褐色の結晶を得た。

【B】虎杖根より Anthrachinon 体の抽出および分離
(1) 供試料

1965年5月上旬京都市東山区泉山御陵付近で採取し、破砕片として乾燥したもの 1.1kg (新鮮物 5.3kg) 使用した。

(2) 抽出

(第4表) 文献による Emodin の呈色反応との比較

呈色試薬	検体の呈色	Emodin の呈色
苛性アルカリ	血 赤 色	血 赤 色
アンモニア水	青 紅 色	青 紅 色
濃 硫 酸	深 紅 色	深 紅 色
アルカリ性溶液に対する 酢酸銅	紫 色 沈 澱	紫 色 沈 澱
〃 酢酸鉛	橙 黄 色 沈 澱	黄 色 沈 澱
〃 水酸化バリウム	紅 色 沈 澱	紅 色 沈 澱
アルコール溶液に対する酢酸マグネシウム®	橙 赤 色	橙 赤 色

(4) 炭酸ナトリウムに移行しない部分 (エーテル層)

液を 5% カセイソーダと振盪し、水層を希塩酸で酸性とすると黄色結晶が析出してきたが、これをエーテルに転溶させエーテルを除去して得た黄色粗結晶をアセトンで洗いメタノール:クロロホルム (1:1) で再結、さらに氷酢酸、ベンゼンで再結晶を行ない、m. p. 204~206°C の橙赤色長針状結晶を得た。

〔性状〕

- ベンゼン、クロロホルム、二硫化炭素に可溶
- アルコール、アセトンに難溶
- 稀釈アンモニア水に不溶

〔呈色反応〕

(第5表) 文献による Emodin-monomethylether の呈色反応との比較

呈色試薬	検体の呈色	Emodin-monomethylether の呈色
濃 硫 酸	鮮 紅 色	赤 色
酢酸マグネシウム	赤 色	赤 色
アルカリ 溶液	紅 紫 色	紅 紫 色

乾燥した虎杖根をエタノールで温浸 (78°C) を繰り返し (50時間)、赤紫色浸出液よりエタノールを常圧で除去して、赤褐色物質を得た。これを真空デシケーター中で乾燥後、朝比奈式抽出器によりエーテル抽出を長時間にわたって行ない、抽出液を 5% 炭酸ナトリウムと振盪した。

(3) 炭酸ナトリウムに移行した部分

液を希塩酸で酸性とすると黄褐色結晶が析出してきたがこれをエーテルに転溶させ、エーテルを除去し、得た粗結晶を少量のアセトンで洗滌した後、氷酢酸で再結晶を行ない、さらにベンゼン、トルエンで再結晶を行ない m. p. 250°C の橙黄色針状結晶を得た。

〔性状〕

- アルコール、エーテル、アセトン、酢酸エチル、氷酢酸、アミルアルコールに可溶
- ベンゼンに難溶

〔呈色反応〕

(5) Emodin-monomethylether 母液

前記(4)において Emodin-monomethylether の氷酢酸再結母液を濃縮して m. p. 194°C の黄色板状結晶を得た。

〔性状〕

- 水、冷炭酸ナトリウム液に不溶
- アルコール、エーテル、アセトン、ベンゼン、クロロホルム、酢酸エチル、石油エーテルに可溶

〔呈色反応〕

(第6表) 文献による Chrysophansan の呈色反応との比較

呈色試薬	検体の呈色	Chrysophansan の呈色
濃 硫 酸	鮮 紅 色	鮮 紅 色
第二塩化鉄	赤 褐 色	暗 赤 褐 色
酢酸マグネシウム	赤 色	赤 色

結果および考察

新鮮根をメタノール抽出し、低温減圧でメタノール

を除去し、熱湯での抽出液にエーテルを飽和層積することにより無色針状結晶を得た。その融点、性状が配糖体 Polidatin (Piceid) に一致した。

これを5%硫酸で加水分解をおこない、Aglyconはその融点、性状および紫外吸収スペクトル、また Paper Chromatography により Resveratrol である事を確認した。又糖は Paper Chromatography および Osazone の生成により Glucose であることを確認した。

以上より Polidatinは植物成分としては少い松柏類に分布する Stilbene 誘導体の ResveratrolをAglyconとする配糖体Piceidであることを確認した。

また乾燥根をエタノールおよびエーテルで抽出し、炭酸ナトリウム溶液へ転溶させ希塩酸で酸性とすることにより黄色針状結晶を分離し、その融点、性状、呈色反応により Emodinであることを確認した。さらに炭酸ナトリウムに移行しないエーテル層をカセイソーダ溶液と振盪し、カセイソーダ転溶部を希塩酸で酸性とすることにより橙赤色長針状結晶と黄色板状結晶を分離し、その融点、性状、呈色反応により Emodin-monomethylether と Chrysophansanであることを確認した。

イタドリの茎や葉が民間でしばしば根と同一目的に使用されるが茎にはJaretsky^⑩の報告の如く Anthrachinon体は認められず少量の Flavonol 配糖体が存在することを認めた。

参 考 文 献

- 1) A. G. Perkin: J. Chem. Soc., **67**, 1084 (1895)
- 2) A. Grois, L. Cieté: Bull. sci Pharm **14**, 69 8 (1907)
- 3) M. Bridel, C. Beguin : Bull. soc. Chem. Biol., **8**, 136 (1926)
- 4) 野々村, 丸山:1953年4月日本薬学会発表
- 5) 野々村, 加奈川, 牧本 : 薬誌,**83**, 988-990 (1963)
- 6) 高橋, 伊藤, 増谷 : 薬誌,**79**, 219 (1959) : 薬誌,**79**, 314 (1959)
- 7) 中村, 太田, 福地 : 薬誌, **57**, 938 (1937)
- 8) 九谷, 川瀬 : 熊本女子大,**13**, 89-98 (1961)
- 9) 塚本 (長) 山川 : 薬誌,**64**, 131 (1944) ; 竹本, 小川 : 薬誌,**73**, 100, 1250 (1953)
- 10) 岩田 : 農化 **18**, 1058 (1942)
岩田, 岡崎, 前田, 森 : 農食,**71** (1943)
K. Tomita: Rept. Osaka. Municipal Research Int Domestic Sci, **17**, 177 (1946)
- 11) St. Hemberg : Das Leder **2**, 239 (1951)
- 12) 岡崎, 加藤, 若田部 : 薬誌,**71**, 4, 91 (1951)
- 13) T. Kumagai, S. Yagi, S. Fujise, H. Endo, M. Moriya : Proc. Japan. Acad **21**, 448 (1945)
- 14) 藤巻, 進藤, 稲垣, 高木:東京衛生試報,**12**, 301 (1936)
- 15) 藤田, 井深 : 薬誌,**55**, 217 (1935)
- 16) 中林 : 九大学芸. **13**, 154 (1954)
- 17) 服部 : 植物色素, 435 (1936)
- 18) 柴田 : 薬誌,**61**, 320 (1941)
- 19) Jaretsky : Fedde Repertorium **22**, 49 (1925)